

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

T/JP00/03891

04 AUG 2000

15.06.00

POI

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年11月24日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第332221号

出願人

Applicant (s):

日立化成工業株式会社

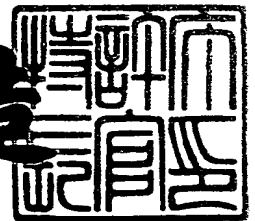
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 7月21日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3057492

【書類名】 特許願

【整理番号】 11103370

【提出日】 平成11年11月24日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09C 1/68
C01F 17/00
H01L 21/304

【発明の名称】 CMP 研磨剤及び基板の研磨方法

【請求項の数】 7

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市東町四丁目 1 3 番 1 号 日立化成工業株式会社 山崎事業所内

【氏名】 芳賀 浩二

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市東町四丁目 1 3 番 1 号 日立化成工業株式会社 山崎事業所内

【氏名】 芦沢 寅之助

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市和台 4 8 日立化成工業株式会社 総合研究所内

【氏名】 吉田 誠人

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市和台 4 8 日立化成工業株式会社 総合研究所内

【氏名】 小山 直之

【特許出願人】

【識別番号】 000004455

【氏名又は名称】 日立化成工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100071559

【弁理士】

【氏名又は名称】 若林 邦彦

【電話番号】 03-5381-2409

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010043

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 CMP研磨剤及び基板の研磨方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸化セリウム粒子、分散剤、研磨する膜の表面に存在する水酸基と水素結合を形成可能な原子又は構造を含む有機高分子及び水を含むCMP研磨剤。

【請求項 2】 有機高分子が分子構造中に不対電子を有する原子を少なくとも 1 つ含む化合物である請求項 1 記載のCMP研磨剤。

【請求項 3】 有機高分子が分子構造中に窒素原子及び酸素原子のいずれか、もしくは両方を含む化合物である請求項 1 ～ 2 記載のCMP研磨剤。

【請求項 4】 有機高分子がpH 6 ～ 8 の水中に分散している比表面積 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ の酸化珪素粒子に対して 50 % 以上の吸着率を有する化合物である請求項 1 ～ 3 記載のCMP研磨剤。

【請求項 5】 有機高分子がpH 6 ～ 8 の水中に分散している比表面積 $3.3 \text{ m}^2/\text{g}$ の窒化珪素粒子に対して 40 % 以上の吸着率を有する化合物である請求項 1 ～ 4 記載のCMP研磨剤。

【請求項 6】 酸化セリウム粒子の沈降速度が $20 \text{ } \mu\text{m/s}$ 以下である請求項 1 ～ 5 記載のCMP研磨剤。

【請求項 7】 研磨する膜を形成した基板を研磨定盤と研磨布に押し当て加圧し、請求項 1 ～ 6 記載のCMP研磨剤を研磨する膜と研磨布との間に供給しながら、基板と研磨定盤を動かして研磨する基板の研磨方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体素子製造技術である基板表面の平坦化工程、特に、層間絶縁膜及びBPSG膜の平坦化工程、シャロー・トレンチ分離の形成工程等において使用されるCMP研磨剤及びこのCMP研磨剤を使用した基板の研磨方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

現在の超々大規模集積回路では、実装密度を高める傾向にあり、種々の微細加工技術が研究、開発されている。既に、デザインルールは、サブハーフミクロンのオーダーになっている。このような厳しい微細化の要求を満足するために開発されている技術の一つにCMP（ケミカルメカニカルポリッシング）技術がある。この技術は、半導体装置の製造工程において、露光を施す層を完全に平坦化し、露光技術の負担を軽減し、歩留まりを安定させることができるため、例えば、層間絶縁膜、BP SG膜の平坦化、シャロー・トレンチ分離等を行う際に必須となる技術である。

【 0 0 0 3 】

従来、半導体装置の製造工程において、プラズマ-CVD（Chemical Vapor Deposition、化学的蒸着法）、低圧-CVD等の方法で形成される酸化珪素絶縁膜等無機絶縁膜層を平坦化するためのCMP研磨剤として、フュームドシリカ系の研磨剤が一般的に検討されていた。フュームドシリカ系の研磨剤は、シリカ粒子を四塩化珪酸に熱分解する等の方法で粒成長させ、pH調整を行って製造している。しかしながら、このような研磨剤は無機絶縁膜の研磨速度が十分な速度をもたず、実用化には低研磨速度という技術課題があった。

【 0 0 0 4 】

従来の層間絶縁膜を平坦化するCMP技術では、研磨速度の基板上被研磨膜のパターン依存性が大きく、パターン密度差或いはサイズ差の大小により凸部の研磨速度が大きく異なり、また凹部の研磨も進行してしまうため、ウエハ面内全体での高いレベルの平坦化を実現することができないという技術課題があった。

また、層間膜を平坦化するCMP技術では、層間膜の途中で研磨を終了する必要がある、研磨量の制御を研磨時間で行うプロセス管理方法が一般的に行われている。しかし、パターン段差形状の変化だけでなく、研磨布の状態等でも、研磨速度が顕著に変化してしまうため、プロセス管理が難しいという問題があった。

【 0 0 0 5 】

デザインルール0.5 μ m以上の世代では、集積回路内の素子分離にLOC O

S（シリコン局所酸化）が用いられていた。その後さらに加工寸法が微細化すると素子分離幅の狭い技術が要求され、シャロー・トレンチ分離が用いられつつある。シャロー・トレンチ分離では、基板上に成膜した余分の酸化珪素膜を除くためにCMPが使用され、研磨を停止させるために、酸化珪素膜の下に研磨速度の遅いストッパ膜が形成される。ストッパ膜には窒化珪素などが使用され、酸化珪素膜とストッパ膜との研磨速度比が大きいことが望ましい。従来のフュームドシリカ系の研磨剤は、上記の酸化珪素膜とストッパ膜の研磨速度比が3程度と小さく、シャロー・トレンチ分離用としては実用に耐える特性を有していなかった。

【0006】

一方、フォトマスクやレンズ等のガラス表面研磨剤として、酸化セリウム研磨剤が用いられている。酸化セリウム粒子はシリカ粒子やアルミナ粒子に比べ硬度が低く、したがって、研磨表面に傷が入りにくいことから、仕上げ鏡面研磨に有用である。しかしながら、ガラス表面研磨用酸化セリウム研磨剤にはナトリウム塩を含む分散剤を使用しているため、そのまま半導体用研磨剤として適用することはできない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

請求項1～6記載の発明は、酸化珪素絶縁膜等の被研磨面を傷なく、高速に、高平坦化を達成しつつ研磨することが可能で、高い保存安定性を有するCMP研磨剤を提供するものである。

請求項7記載の発明は、基板の被研磨面を、傷なく、高速に、高平坦化を達成しつつ研磨することが可能な基板の研磨方法を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、酸化セリウム粒子、分散剤、研磨する膜の表面に存在する水酸基と水素結合を形成可能な原子又は構造を含む有機高分子及び水を含むCMP研磨剤に関する。

また、本発明は、有機高分子が分子構造中に不対電子を有する原子を少なくとも1つ含む化合物である前記のCMP研磨剤に関する。

また、本発明は、有機高分子が分子構造中に窒素原子及び酸素原子のいずれか、もしくは両方を含む化合物である前記のCMP研磨剤に関する。

【0009】

また、本発明は、有機高分子がpH 6～8の水中に分散している比表面積 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ の酸化珪素粒子に対して50%以上の吸着率を有する化合物である前記のCMP研磨剤に関する。

また、本発明は、有機高分子がpH 6～8の水中に分散している比表面積 $3.3 \text{ m}^2/\text{g}$ の窒化珪素粒子に対して40%以上の吸着率を有する化合物である前記のCMP研磨剤に関する。

また、本発明は、酸化セリウム粒子の沈降速度が $20 \text{ }\mu\text{m/s}$ 以下である前記のCMP研磨剤に関する。

【0010】

また、本発明は、研磨する膜を形成した基板を研磨定盤と研磨布に押し当て加圧し、前記のCMP研磨剤を研磨膜と研磨布との間に供給しながら、基板と研磨定盤を動かして研磨する基板の研磨方法に関する。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明における酸化セリウム粒子は、セリウムの炭酸塩、セリウムの硝酸塩、セリウムの硫酸塩、セリウムのしゅう酸塩等のセリウムの塩を酸化することによって得られる。酸化セリウム粒子は、高速研磨性、低傷性の観点から、その結晶子径は5～300nmであることが好ましい。

【0012】

本発明において、酸化セリウムを作製する方法として焼成または過酸化水素等による酸化法が使用できる。焼成温度は350℃以上900℃以下が好ましい。

上記の方法により製造された酸化セリウムの粒子は凝集しているため、機械的に粉碎することが好ましい。粉碎方法として、ジェットミル等による乾式粉碎や遊星ビーズミル等による湿式粉碎方法が好ましい。ジェットミルは例えば化学工業論文集第6巻第5号(1980)527～532頁に説明されている。

【0013】

本発明のCMP研磨剤は、例えば、酸化セリウム粒子と分散剤と水からなる酸化セリウム粒子の分散液（スラリーともいう）をまず調整し、さらに研磨する膜の表面に存在する水酸基と水素結合を形成可能な原子又は構造を含む有機高分子（以下、単に有機高分子ということがある）を添加することによって製造できる。ここで、酸化セリウム粒子の濃度に制限はないが、分散液の取り扱い性の点から0.5～20重量%の範囲が好ましい。

【0014】

分散剤としては、水溶性陰イオン性分散剤、水溶性非イオン性分散剤、水溶性陽イオン性分散剤、水溶性両性分散剤等が挙げられる。

上記水溶性陰イオン性分散剤としては、例えば、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ラウリル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸トリエタノールアミン、ポリカルボン酸系高分子（例えば、（メタ）アクリル酸、必要により使用する（メタ）アクリル酸アルキル及び必要により使用するビニル単量体からなる（共）重合体のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩等）等が挙げられる。

【0015】

上記水溶性非イオン性分散剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン誘導体、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット、ポリエチレングリコールモノラウレート、ポリエチレングリコールモノステアレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ポリエチレングリコールモノオレエート、ポリオキシエ

チレンアルキルアミン、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、アルキルアルカノールアミド等が挙げられる。

【0016】

上記水溶性陽イオン性分散剤としては、例えば、ココナットアミンアセテート、ステアリルアミンアセテート等が挙げられる。

水溶性両性分散剤としては、例えば、ラウリルベタイン、ステアリルベタイン、ラウリルジメチルアミンオキサイド、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン等が挙げられる。

【0017】

これらの分散剤の添加量は、スラリー中の酸化セリウム粒子の分散性、沈降防止、研磨傷の観点から、酸化セリウム粒子100重量部に対して、0.01重量部以上2.0重量部以下の範囲が好ましい。分散剤の重量平均分子量（GPC測定し標準ポリスチレン換算した値）は、100～50,000が好ましく、1,000～10,000がより好ましい。分散剤の分子量が100未満の場合は、酸化珪素膜あるいは窒化珪素膜を研磨するときに、十分な研磨速度が得られず、分散剤の分子量が50,000を超えた場合は、粘度が高くなり、CMP研磨剤の保存安定性が低下するからである。

【0018】

これらの酸化セリウム粒子を水中に分散させる方法としては、通常の攪拌機による分散処理の他にホモジナイザー、超音波分散機、湿式ボールミルなどを用いることができる。

【0019】

こうして作製されたスラリー中の酸化セリウム粒子の平均粒径は、0.01 μm ～1.0 μm であることが好ましい。酸化セリウム粒子の平均粒径が0.01 μm 未満であると研磨速度が低くなる傾向があり、1.0 μm を超えると研磨する膜に傷がつきやすくなる傾向がある。

【0020】

研磨する膜の表面に存在する水酸基と水素結合を形成可能な原子又は構造を含む有機高分子は、規定された特定の原子又は構造を有していれば、特に制限はな

いが、例えば、分子構造中に不対電子を有する原子を少なくとも1つ含む化合物、あるいは分子構造中に窒素原子及び酸素原子のいずれか、もしくは両方を含む化合物である化合物が挙げられる。

【0021】

具体的には、ポリビニルアセタール、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピロリドン-ヨウ素錯体、ポロビニル(5-メチル-2-ピロリジノン)、ポリビニル(2-ピペリジノン)、ポリビニル(3,3,5-トリメチル-2-ピロリジノン)、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリ(N-アルキル-2-ビニルカルバゾール)、ポリ(N-アルキル-3-ビニルカルバゾール)、ポリ(N-アルキル-4-ビニルカルバゾール)、ポリ(N-ビニル-3,6-ジブROMOカルバゾール)。ポリビニルフェニルケトン、ポリビニルアセトフェノン、ポリ(4-ビニルピリジン)、ポリ(4-β-ヒドロキシエチルピリジン)、ポリ(2-ビニルピリジン)、ポリ(2-β-ヒドロキシエチルピリジン)、ポリ(4-ビニルピリジニウム塩)、ポリ(α-メチルスチレン-co-4-ビニルピリジニウム塩酸塩)、ポリ(1(3-スルホニル)-2-ビニルピリジニウムベタイン-co-p-スチレンスルホン酸カリウム)、ポリ(N-ビニルイミダゾール)、ポリ(4-ビニルイミダゾール)、ポリ(5-ビニルイミダゾール)、ポリ(1-ビニル-4-メチルオキサゾリジノン)、ポリビニルアセトアミド、ポリビニルメチルアセトアミド、ポリビニルエチルアセトアミド、ポリビニルフェニルアセトアミド、ポリビニルメチルプロピオンアミド、ポリビニルエチルプロピオンアミド、ポリビニルメチルイソブチルアミド、ポリビニルメチルベンジルアミド、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸誘導体、ポリアクリル酸アンモニウム塩、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール誘導体、ポリアクロレイン、ポリアクリロニトリル、ポリ酢酸ビニル、ポリ(酢酸ビニル-co-メタクリル酸メチル)、ポリ(酢酸ビニル-co-アクリル酸ビニル)、ポリ(酢酸ビニル-co-ピロリジン)、ポリ(酢酸ビニル-co-アセトニトリル)、ポリ(酢酸ビニル-co-N,N-ジアリルシアニド)、ポリ(酢酸ビニル-co-N,N-ジアリルアミン)、ポリ(酢酸ビニル-co-エチレン)、ポリメタクリル酸メチル等が挙げられる。

【 0 0 2 2 】

また、有機高分子は、シャロー・トレンチ分離の研磨を良好に行える観点から、pH 6～8 の水中に分散している比表面積 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ の酸化珪素粒子に対して 50 % 以上の吸着率を有する化合物であることが好ましい。同じ観点からまた、pH 6～8 の水中に分散している比表面積 $3.3 \text{ m}^2/\text{g}$ の窒化珪素粒子に対して 40 % 以上の吸着率を有する化合物であることが好ましい。

【 0 0 2 3 】

これらの有機高分子の添加量は、CMP 研磨剤中の酸化セリウム粒子の分散性、沈降防止、研磨傷の観点から、酸化セリウム粒子 100 重量部に対して、0.001 重量部以上 1,000 重量部以下の範囲が好ましい。また有機高分子の重量平均分子量（GPC 測定し標準ポリスチレン換算した値）は、5000～2000,000 が好ましい。

【 0 0 2 4 】

本発明においては、酸化セリウム粒子、分散剤及び水からなる酸化セリウムスラリーと、有機高分子及び水からなる添加液とを分け、2 液型の CMP 研磨剤として保存、利用することもできる。

上記の CMP 研磨剤で基板を研磨する際に、スラリーと添加液とを別々に研磨定盤上に供給し、研磨定盤上で混合する方法、研磨直前にスラリーと添加液とを混合し研磨定盤上に供給する方法等がとられる。

【 0 0 2 5 】

本発明の CMP 研磨剤には、さらに、N,N-ジエチルエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、アミノエチルエタノールアミン等の添加剤を添加することができる。

本発明の CMP 研磨剤は、作業性の観点から、酸化セリウム粒子の沈降速度が $20 \mu\text{m/s}$ 以下であることが好ましい。

【 0 0 2 6 】

本発明の CMP 研磨剤を使用して研磨する膜の 1 つである無機絶縁膜は、低圧 CVD 法、プラズマ CVD 法等により形成される。

低圧 CVD 法による酸化珪素膜形成は、Si 源としてモノシラン： SiH_4 、

酸素源として酸素： O_2 を用いる。この SiH_4-O_2 系酸化反応を $400^\circ C$ 以下の低温で行わせることにより得られる。場合によっては、CVD後 $1000^\circ C$ またはそれ以下の温度で熱処理される。高温リフローによる表面平坦化を図るためにリン：Pをドーピングするときには、 $SiH_4-O_2-PH_3$ 系反応ガスを用いることが好ましい。

【0027】

プラズマCVD法は、通常の熱平衡下では高温を必要とする化学反応が低温でできる利点を有する。プラズマ発生法には、容量結合型と誘導結合型の2つが挙げられる。反応ガスとしては、Si源として SiH_4 、酸素源として N_2O を用いた SiH_4-N_2O 系ガスとテトラエトキシシラン（TEOS）をSi源に用いた $TEOS-O_2$ 系ガス（TEOS-プラズマCVD法）が挙げられる。基板温度は $250^\circ C \sim 400^\circ C$ 、反応圧力は $67 \sim 400 Pa$ の範囲が好ましい。このように、本発明の酸化珪素膜にはリン、ホウ素等の元素がドーピングされていても良い。

【0028】

同様に、低圧CVD法による窒化珪素膜形成は、Si源としてジクロルシラン： SiH_2Cl_2 、窒素源としてアンモニア： NH_3 を用いる。この $SiH_2Cl_2-NH_3$ 系酸化反応を $900^\circ C$ の高温で行わせることにより得られる。

プラズマCVD法は、反応ガスとしては、Si源として SiH_4 、窒素源として NH_3 を用いた SiH_4-NH_3 系ガスが挙げられる。基板温度は $300^\circ C \sim 400^\circ C$ が好ましい。

【0029】

基板として、半導体基板すなわち回路素子と配線パターンが形成された段階の半導体基板、回路素子が形成された段階の半導体基板等の半導体基板上に酸化珪素膜層あるいは窒化珪素膜層が形成された基板が使用できる。このような半導体基板上に形成された酸化珪素膜層、窒化珪素膜層等をCMP研磨剤で研磨することによって、酸化珪素膜層表面の凹凸を解消し、半導体基板全面にわたって平滑な面とすることができる。

【0030】

また、シャロー・トレンチ分離にも使用できる。シャロー・トレンチ分離に使

用するためには、酸化珪素膜研磨速度と窒化珪素膜研磨速度の比、酸化珪素膜研磨速度／窒化珪素膜研磨速度が 1 0 以上であることが好ましい。この比が 1 0 未満では、酸化珪素膜研磨速度と窒化珪素膜研磨速度の差が小さく、シャロー・トレンチ分離をする際、所定の位置で研磨を停止することが困難となる傾向がある。この比が 1 0 以上の場合は窒化珪素膜の研磨速度がさらに小さくなって研磨の停止が容易になり、シャロー・トレンチ分離により好適である。

また、シャロー・トレンチ分離に使用するためには、研磨時に傷の発生が少ないことが好ましい。

【 0 0 3 1 】

ここで、研磨装置としては、半導体基板を保持するホルダーと研磨布（パッド）を貼り付けた（回転数が変更可能なモータ等を取り付けてある）定盤を有する一般的な研磨装置が使用できる。

研磨布としては、一般的な不織布、発泡ポリウレタン、多孔質フッ素樹脂などが使用でき、特に制限がない。また、研磨布には CMP 研磨剤がたまるような溝加工を施すことが好ましい。

研磨条件に制限はないが、定盤の回転速度は半導体基板が飛び出さないように 200 min^{-1} 以下の低回転が好ましく、半導体基板にかける圧力は研磨後に傷が発生しないように 10^5 Pa 以下が好ましい。

研磨している間、研磨布にはスラリーをポンプ等で連続的に供給する。この供給量に制限はないが、研磨布の表面が常にスラリーで覆われていることが好ましい。

【 0 0 3 2 】

研磨終了後の半導体基板は、流水中で良く洗浄後、スピンドライヤ等を用いて半導体基板上に付着した水滴を払い落としてから乾燥させることが好ましい。

このようにして平坦化されたシャロー・トレンチを形成したあと、酸化珪素絶縁膜層の上に、アルミニウム配線を形成し、その配線間及び配線上に再度上記方法により酸化珪素絶縁膜を形成後、上記 CMP 研磨剤を用いて研磨することによって、絶縁膜表面の凹凸を解消し、半導体基板全面にわたって平滑な面とする。この工程を所定数繰り返すことにより、所望の層数の半導体を製造する。

【0033】

本発明のCMP研磨剤は、半導体基板に形成された酸化珪素膜だけでなく、所定の配線を有する配線板に形成された酸化珪素膜、ガラス、窒化珪素等の無機絶縁膜、ポリシリコン、Al、Cu、Ti、TiN、W、Ta、Ta₂N₅等を主として含有する膜、フォトマスク・レンズ・プリズム等の光学ガラス、ITO等の無機導電膜、ガラス及び結晶質材料で構成される光集積回路・光スイッチング素子・光導波路、光ファイバーの端面、シンチレータ等の光学用単結晶、固体レーザー単結晶、青色レーザーLED用サファイヤ基板、SiC、GaP、GaAs等の半導体単結晶、磁気ディスク用ガラス基板、磁気ヘッド等を研磨することができる。

【0034】

【実施例】

実施例 1

(酸化セリウム粒子の作製)

炭酸セリウム水和物 2 kg をアルミナ製容器に入れ、800℃で2時間空気中で焼成することにより黄白色の粉末を約 1 kg 得た。この粉末をX線回折法で相同定を行ったところ酸化セリウムであることを確認した。焼成粉末粒子径は 30～100 μm であった。焼成粉末粒子表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、酸化セリウムの粒界が観察された。粒界に囲まれた酸化セリウム一次粒子径を測定したところ、体積分布の中央値が 190 nm、最大値が 500 nm であった。

酸化セリウム粉末 1 kg をジェットミルを用いて乾式粉碎を行った。粉碎粒子について走査型電子顕微鏡で観察したところ、一次粒子径と同等サイズの小さな粒子の他に、1～3 μm の大きな粉碎残り粒子と 0.5～1 μm の粉碎残り粒子が混在していた。

【0035】

(有機高分子の酸化珪素粒子への吸着量の測定)

重量平均分子量 25000 のポリビニルピロリドンの濃度が 500 ppm の試験水 100 g を pH 7.0 に調整し、その内 50 g をはかり取り、比表面積 50 m²/g の酸化珪素粒子を 0.5 g 加え、10 分間往復振とうした。その後 15000 mi

n^{-1} で5分間、遠心分離を行い上澄み液を得た。この上澄み液（液A）および酸化珪素粒子を混合していない残りの試験水（液B）の全有機体炭素量（TOC）を島津製全有機炭素計TOC-5000にて測定した。TOCの測定は全炭素量（TC）から無機炭素量（IC）を差し引くことで決定した。

また、純水に対してシリカ粒子を同様に混合・振とうし、遠心分離した上澄み液のTOC値をブランク値とした。液A、BのTOC値をそれぞれTOCA、TOCBとし、 $(TOCB - TOCA / TOCA)$ により吸着量を算出した。その結果、ポリビニルピロリドンの酸化珪素粒子に対する吸着量は78%であった。

【0036】

（有機高分子の窒化珪素粒子への吸着）

重量平均分子量25000のポリビニルピロリドンの濃度が50ppmの試験水100gをpH7.0に調整し、その内50gをはかり取り、比表面積 $3.3\text{ m}^2/\text{g}$ の酸化珪素粒子を4g加え、10分間往復振とうした。その後 15000 min^{-1} で5分間、遠心分離を行い上澄み液を得た。この上澄み液（液C）および酸化珪素粒子を混合していない残りの試験水（液D）の全有機体炭素量（TOC）を島津製全有機炭素計TOC-5000にて測定した。TOCの測定は全炭素量（TC）から無機炭素量（IC）を差し引くことで決定した。

また、純水に対してシリカ粒子を同様に混合・振とうし、遠心分離した上澄み液のTOC値をブランク値とした。液C、DのTOC値をそれぞれTOCC、TOCDとし、 $(TOCD - TOCC / TOCD)$ により吸着量を算出した。その結果、ポリビニルピロリドンの酸化珪素粒子に対する吸着量は53%であった。

【0037】

（酸化セリウムのスラリーの作製）

上記作製の酸化セリウム粒子1kgとポリアクリル酸アンモニウム塩水溶液（40重量%）23gと脱イオン水8977gを混合し、攪拌しながら超音波分散を10分間施した。得られたスラリーを1ミクロンフィルターでろ過をし、さらに脱イオン水を加えることによりスラリー（固形分：5重量%）を得た。このスラリーのpHは8.3であった。スラリー粒子をレーザ回折式粒度分布計で測定するために、適当な濃度に希釈して測定した結果、粒子径の中央値が190nmであっ

た。

上記の酸化セリウムのスラリー（固形分：5重量%）600gと添加剤として重量平均分子量25000のポリビニルピロリドン3gと脱イオン水2397gを混合して、CMP研磨剤（固形分：1重量%）を作製した。このCMP研磨剤のpHは8.0であった。また、CMP研磨剤中の粒子をレーザ回折式粒度分布計で測定するために、適当な濃度に希釈して測定した結果、粒子径の中央値が190nmであった。

【0038】

（沈降速度の測定）

上記、酸化セリウムのスラリーの作製で作製した酸化セリウムのスラリー500gをアンドレアゼンピペットに入れて静置した。直後に、酸化セリウムのスラリーの表面化20cmの位置から10mlのスラリーを採取して、その濃度を測定した。

同様の操作を、3時間、6時間、24時間、2日、5日、8日、13日、20日、30日、70日、120日後に行った。

この結果、酸化セリウムスラリーの平均沈降速度は0.11 $\mu\text{m/s}$ だった。

平均沈降速度とは、上記の様に測定した濃度が初期の5重量%から半分の2.5重量%に減少するまでに要した時間で20cmを除した値である。

この時に要した時間は21日である。また、6日後に測定した濃度は5重量%で変化がなかったので、この酸化セリウムスラリーの最大沈降速度は9 $\mu\text{m/s}$ 以下の沈降速度を持つ、すなわち、この酸化セリウムスラリーに含まれるすべての酸化セリウムの粒子の沈降速度は、9 $\mu\text{m/s}$ 以下である。

【0039】

（絶縁膜層の研磨）

$\phi 200\text{mm}$ Si基板上にLine/Space幅が0.05~5mmで高さが1000nmのAl配線Line部を形成した後、その上にTEOS-プラズマCVD法で酸化珪素膜を2000nm形成したパターンウエハを作製する。

保持する基板取り付け用の吸着パッドを貼り付けたホルダーに上記パターンウエハをセットし、多孔質ウレタン樹脂製の研磨パッドを貼り付けた $\phi 600\text{mm}$ の

定盤上に絶縁膜面を下にしてホルダーを載せ、さらに加工荷重を 3 0 kPa に設定した。

定盤上に上記の酸化セリウム研磨剤（固形分：1 重量％）を 2 0 0 ml/min の速度で滴下しながら、定盤及びウエハを $5 0 \text{ min}^{-1}$ で 2 分間回転させ、絶縁膜を研磨した。

研磨後のウエハを純水で良く洗浄後、乾燥した。同様に、研磨時間を 3 分、4 分、5 分、6 分にして上記パターンウエハの研磨を行った。

【0 0 4 0】

光干渉式膜厚測定装置を用いて、研磨前後の膜厚差を測定し、研磨速度を計算した。

Line/Space 幅 1 mm の Line 部分の研磨速度 R_1 と、Line/Space 幅 3 mm の Line 部分の研磨速度 R_3 及び Line/Space 幅 5 mm の Line 部分の研磨速度 R_5 との研磨速度比 R_5/R_1 及び R_3/R_1 は、研磨時間 2 ～ 4 分の間は、研磨時間とともに値が大きくなり、研磨時間 4 ～ 6 分ではほぼ一定であった。

研磨速度のパターン幅依存性が一定になった研磨時間 4 分の場合、Line/Space 幅 1 mm の Line 部分の研磨速度 R_1 は 3 4 4 nm/分（研磨量 1 3 7 7 nm）、Line/Space 幅 3 mm の Line 部分の研磨速度 R_3 は 3 3 5 nm/分（研磨量 1 3 3 8 nm）、Line/Space 幅 5 mm の Line 部分の研磨速度 R_5 は 3 1 5 nm/分（研磨量 1 2 5 9 nm）であり、研磨速度比 R_5/R_1 及び R_3/R_1 は、それぞれ 0. 9 1 及び 0. 9 7 であった。

また、研磨時間が 5 分、6 分の場合の各 Line/Space 幅の Line 部分の研磨量は 4 分の場合とほぼ同じであり、4 分以降研磨がほとんど進行していないことがわかった。

【0 0 4 1】

実施例 2

（酸化セリウム粒子の作製）

炭酸セリウム水和物 2 kg を白金製容器に入れ、8 0 0 ℃ で 2 時間空気中で焼成することにより黄白色の粉末を約 1 kg 得た。この粉末を X 線回折法で相同定を行ったところ酸化セリウムであることを確認した。焼成粉末粒子径は 3 0 ～ 1 0 0

μm であった。焼成粉末粒子表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、酸化セリウムの粒界が観察された。粒界に囲まれた酸化セリウム一次粒子径を測定したところ、体積分布の中央値が190nm、最大値が500nmであった。

酸化セリウム粉末1kgをジェットミルを用いて乾式粉碎を行った。粉碎粒子について走査型電子顕微鏡で観察したところ、一次粒子径と同等サイズの小さな粒子の他に、1～3 μm の大きな粉碎残り粒子と0.5～1 μm の粉碎残り粒子が混在していた。

【0042】

(酸化セリウムのスラリーの作製)

上記作製の酸化セリウム粒子1kgとポリアクリル酸アンモニウム塩水溶液(40重量%)23gと脱イオン水8977gを混合し、攪拌しながら超音波分散を10分間施した。得られたスラリーを1ミクロンフィルターでろ過をし、さらに脱イオン水を加えることによりスラリー(固形分:5重量%)を得た。スラリーpHは8.3であった。スラリー粒子をレーザ回折式粒度分布計で測定するために、適当な濃度に希釈して測定した結果、粒子径の中央値が190nmであった。

上記の酸化セリウムスラリー(固形分:5重量%)600gと添加剤としてポリビニルピロリドン3gと脱イオン水2397gを混合して、CMP研磨剤(固形分:1重量%)を作製した。このCMP研磨剤pHは8.0であった。また、CMP研磨剤中の粒子をレーザ回折式粒度分布計で測定するために、適当な濃度に希釈して測定した結果、粒子径の中央値が190nmであった。

【0043】

(シャロートレンチ分離層の研磨)

$\phi 200\text{mm}$ Si基板に一辺350nm～0.1mm四方の凸部、深さが400nmの凹部を形成し、凸部密度がそれぞれ2～40%となるようなパターンウエハを作製した。

凸部上に酸化窒素膜を100nm形成し、その上にTEOS-プラズマCVD法で酸化珪素膜を500nm成膜した。

保持する基板取り付け用の吸着パッドを貼り付けたホルダーに上記パターンウエハをセットし、多孔質ウレタン樹脂製の研磨パッドを貼り付けた $\phi 600\text{mm}$ の

定盤上に絶縁膜面を下にしてホルダーを載せ、さらに加工荷重を 30 kPa に設定した。

定盤上に上記の CMP 研磨剤（固形分：1 重量％）を 200 ml/min の速度で滴下しながら、定盤及びウエハを 50 min^{-1} で 4 分間回転させ、絶縁膜を研磨した。研磨後のウエハを純水で良く洗浄後、乾燥した。同様に研磨時間を 5、6 分にして上記パターンウエハの研磨を行った。

【0044】

光干渉式膜厚測定装置を用いて、研磨前後の膜厚を測定した。研磨時間が 4 分のとき凸部上の酸化珪素膜はすべて研磨され、酸化窒素膜が露出したところで停止していた。研磨前後の膜厚を測定し研磨速度を計算した。1 辺が 0.1 mm、密度が 40 % 及び 2 % である凸部の研磨速度をそれぞれ $R_{0.1-40}$ 、 $R_{0.1-2}$ 、1 辺が 350 nm、密度が 40 % 及び 2 % である凸部の研磨速度をそれぞれ R_{350-40} 、 R_{350-2} とする。研磨時間が 4 分の場合、 $R_{0.1-40}$ 、 $R_{0.1-2}$ 、 R_{350-40} 、 R_{350-2} はそれぞれ 126 nm/分、135 nm/分、133 nm/分、137 nm/分、また、 $R_{0.1-40}/R_{350-40}$ 、 $R_{0.1-2}/R_{350-2}$ はそれぞれ 0.95、0.99 であり、パターン幅依存性はなかった。また、研磨時間が 5 分、6 分の場合の各パターン幅の凸部の研磨量は 4 分の場合とほぼ同じであり、4 分以降研磨がほとんど進行していないことがわかった。

【0045】

比較例 1

（酸化セリウム粒子の作製）

炭酸セリウム水和物 2 kg を白金製容器に入れ、800℃で 2 時間空气中で焼成することにより黄白色の粉末を約 1 kg 得た。この粉末を X 線回折法で相同定を行ったところ酸化セリウムであることを確認した。焼成粉末粒子径は 30～100 μm であった。焼成粉末粒子表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、酸化セリウムの粒界が観察された。粒界に囲まれた酸化セリウム一次粒子径を測定したところ、体積分布の中央値が 190 nm、最大値が 500 nm であった。

酸化セリウム粉末 1 kg をジェットミルを用いて乾式粉碎を行った。粉碎粒子について走査型電子顕微鏡で観察したところ、一次粒子径と同等サイズの小さな粒

子の他に、 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ の大きな粉碎残り粒子と $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ の粉碎残り粒子が混在していた。

【0046】

(酸化セリウムのスラリーの作製)

上記作製の酸化セリウム粒子 1 kg とポリアクリル酸アンモニウム塩水溶液 (40 重量%) 23 g と脱イオン水 8977 g を混合し、攪拌しながら超音波分散を10分間施した。得られたスラリーを1ミクロンフィルターでろ過をし、さらに脱イオン水を加えることにより酸化セリウムのスラリー (固形分: 5 重量%) を得た。この酸化セリウムのスラリーのpHは8.3であった。

上記の酸化セリウムスラリー (固形分: 5 重量%) 600 g と脱イオン水 2400 g を混合して、研磨剤 (固形分: 1 重量%) を作製した。その研磨剤pHは7.4であり、また、研磨剤中の粒子をレーザ回折式粒度分布計で測定するために、適当な濃度に希釈して測定した結果、粒子径の中央値が 190 nm であった。

【0047】

(絶縁膜層の研磨)

$\phi 200 \text{ mm Si}$ 基板上にLine/Space幅が $0.05 \sim 5 \text{ mm}$ で高さが 1000 nm のAl配線のLine部を形成した後、その上にTEOS-プラズマCVD法で酸化珪素膜を 2000 nm 形成したパターンウエハを作製する。

保持する基板取り付け用の吸着パッドを貼り付けたホルダーに上記パターンウエハをセットし、多孔質ウレタン樹脂製の研磨パッドを貼り付けた $\phi 600 \text{ mm}$ の定盤上に絶縁膜面を下にしてホルダーを載せ、さらに加工荷重を 30 kPa に設定した。

定盤上に上記の酸化セリウムスラリー (固形分: 1 重量%) を 200 ml/min の速度で滴下しながら、定盤及びウエハを 50 min^{-1} で1分間回転させ、絶縁膜を研磨した。研磨後のウエハを純水で良く洗浄後、乾燥した。同様に、研磨時間を1.5分、2分にして上記パターンウエハの研磨を行った。

【0048】

Line/Space幅 1 mm のLine部分の研磨速度 R_1 と、Line/Space幅 3 mm のLine部分の研磨速度 R_3 及びLine/Space幅 5 mm のLine部分の研磨速度 R_5 との研磨速度比 R

$5/R_1$ 及び R_3/R_1 は、研磨時間 1 ～ 2 分の間ではほぼ一定であった。

研磨速度のパターン幅依存性が研磨時間により一定である研磨時間が 1. 5 分の場合、Line/Space 幅 1 mm の Line 部分の研磨速度 R_1 は 8 1 1 nm/分 (研磨量 1 2 1 6 nm)、Line/Space 幅 3 mm の Line 部分の研磨速度 R_3 は 6 1 6 nm/分 (研磨量 9 2 4 nm)、Line/Space 幅 5 mm の Line 部分の研磨速度 R_5 は 4 9 7 nm/分 (研磨量 7 4 6 nm) であり、研磨速度比 R_5/R_1 及び R_3/R_1 は、それぞれ 0. 6 1 及び 0. 7 6 であった。研磨時間 2 分では、Line/Space 幅 0. 0 5 ～ 1 mm の Line 部分で、研磨が酸化珪素膜の下地の Al 配線まで達してしまった。

【0 0 4 9】

比較例 2

(絶縁膜層の研磨)

ϕ 2 0 0 mm Si 基板上に Line/Space 幅が 0. 0 5 ～ 5 mm で高さが 1 0 0 0 nm の Al 配線の Line 部を形成した後、その上に TEOS-プラズマ CVD 法で酸化珪素膜を 2 0 0 0 nm 形成したパターンウエハを作製する。

実施例と同様に市販シリカスラリーを用いて 2 分間研磨を行った。この市販スラリーの pH は 1 0. 3 で、SiO₂ 粒子を 1 2. 5 重量% 含んでいるものである。研磨条件は実施例 1 と同一とし、実施例 1 と同様に、研磨時間を 3 分、4 分、5 分、6 分にして上記パターンウエハの研磨を行った。

【0 0 5 0】

光干渉式膜厚測定装置を用いて、研磨前後の膜厚差を測定し、研磨速度を計算した。Line/Space 幅 1 mm の Line 部分の研磨速度 R_1 と、Line/Space 幅 3 mm の Line 部分の研磨速度 R_3 及び Line/Space 幅 5 mm の Line 部分の研磨速度 R_5 との研磨速度比 R_5/R_1 及び R_3/R_1 は、研磨時間 2 ～ 5 分の間は、研磨時間とともに値が大きくなり、研磨時間 5 ～ 6 分ではほぼ一定であった。

研磨速度のパターン幅依存性が一定になった研磨時間が 5 分の場合、Line/Space 幅 1 mm の Line 部分の研磨速度 R_1 は 2 8 3 nm/分 (研磨量 1 4 1 6 nm)、Line/Space 幅 3 mm の Line 部分の研磨速度 R_3 は 2 1 8 nm/分 (研磨量 1 0 9 2 nm)、Line/Space 幅 5 mm の Line 部分の研磨速度 R_5 は 1 6 9 nm/分 (研磨量 8 4 6 nm) であり、研磨速度比 R_5/R_1 及び R_3/R_1 は、それぞれ 0. 6 0 及び 0. 7 7 であ

った。また、研磨時間が 6 分の場合の各 Line/Space 幅の Line 部分の研磨速度は 5 分の場合とほぼ同じであり、研磨速度のパターン幅依存性が一定になった後も同様の速度で研磨が進行してしまうことがわかった。

【 0 0 5 1 】

【発明の効果】

請求項 1 ～ 6 記載の CMP 研磨剤は、酸化珪素絶縁膜等の被研磨面を傷なく、高速に、高平坦化を達成しつつ研磨することが可能で、高い保存安定性を有するものである。

請求項 7 記載の基板の研磨方法は、基板の被研磨面を、傷なく、高速に、高平坦化を達成しつつ研磨することが可能なものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 酸化珪素絶縁膜等の被研磨面を傷なく、高速に、高平坦化を達成しつつ研磨することが可能で、高い保存安定性を有するCMP研磨剤及び基板の被研磨面を、傷なく、高速に、高平坦化を達成しつつ研磨することが可能な基板の研磨方法を提供する。

【解決手段】 酸化セリウム粒子、分散剤、研磨する膜の表面に存在する水酸基と水素結合を形成可能な原子又は構造を含む有機高分子及び水を含むCMP研磨剤並びに研磨する膜を形成した基板を研磨定盤と研磨布に押し当て加圧し、前記CMP研磨剤を研磨する膜と研磨布との間に供給しながら、基板と研磨定盤を動かして研磨する基板の研磨方法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 4 5 5]

1. 変更年月日	1 9 9 3 年 7 月 2 7 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号
氏 名	日立化成工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

-
- ☐ **BLACK BORDERS**
 - ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
 - ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
 - ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
 - ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
 - ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
 - ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
 - ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
 - ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
 - ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

This Page Blank (uspto)